

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07247498 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 09 . 95**

(51) Int. Cl

**C11D 1/88**

**H01L 21/304**

**H01L 21/308**

**//(C11D 1/88 , C11D 3:20 , C11D 3:26 )**

(21) Application number: **06038487**

(22) Date of filing: **09 . 03 . 94**

(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**

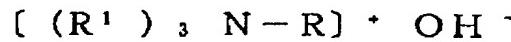
(72) Inventor: **AOYAMA TETSUO  
IWATA KEIICHI  
NAKANO RIAKO  
HASEMI TAKASHI**

(54) CLEANSER FOR SEMICONDUCTOR DEVICE AND COPYRIGHT: (C)1995,JPO  
METHOD FOR FORMING WIRING PATTERN

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a semiconductor device cleanser comprising a specific quaternary ammonium hydroxide, a saccharide and a urea compound in a specific ratio, capable of perfectly removing a side wall-protecting film formed on the dry etching treatment of the semiconductor device, and excellent in corrosion resistance and working environment protection.

CONSTITUTION: This semiconductor device cleanser comprises (A) 0.01-15wt.% of a quaternary ammonium hydroxide of the formula (R is a 1-4C alkyl or a hydroxy-substituted alkyl; R<sup>1</sup> is a 1-4C alky1) such as tetramethylammonium hydroxide, (B) 0.1-20wt.% of a saccharide such as a triose or a sugar alcohol such as glucose, and (C) 1-40wt.% of a urea compound such as urea. The method for forming a wiring pattern comprises preferably forming a wiring pattern with a dry-etching gas on an aluminum conductive film formed on a semiconductor wafer, and subsequently removing a protecting film formed on the side wall of a photoresist from the aluminum wiring pattern with this cleanser.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-247498

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 11 D 1/88				
H 01 L 21/304	3 4 1 L			
	21/308	G		
// (C 11 D 1/88 3:20				

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号	特願平6-38487	(71) 出願人	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月9日	(72) 発明者	青山 哲男 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱 瓦斯化学株式会社新潟研究所内
		(72) 発明者	岩田 恵一 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱 瓦斯化学株式会社新潟研究所内
		(72) 発明者	中野 里愛子 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱 瓦斯化学株式会社新潟研究所内
			最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 半導体装置用洗浄剤及び配線パターンの形成方法

(57) 【要約】

【構成】 第4級アンモニウム水酸化物、糖類または糖アルコール類、尿素化合物を含有する水溶液からなる半導体装置用洗浄剤、および該半導体装置用洗浄剤を使用してフォトレジストの側壁保護膜をアルミニウム系配線体より除去する配線パターンの形成方法

【効果】 ドライエッティング時に形成される側壁保護膜を完全に除去されるのでコロージョンの発生が完全に回避され、更に配線材料であるアルミニウム合金の腐食が充分に抑制されるので超微細な配線パターンを形成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $[(R^1)_3N-R] + OH^-$   
 - (Rは炭素数1~4のアルキル基またはヒドロキシ置換アルキル基、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキル基)で表される第4級アンモニウム水酸化物 0.01~1.5重量%、糖類または糖アルコール類 0.1~2.0重量%、尿素化合物 1~4.0重量%を含有する水溶液からなることを特徴とする半導体装置用洗浄剤。

【請求項2】 半導体ウェハー上に形成したアルミニウム系導電膜にドライエッティングガスで配線を形成した後、請求項1記載の半導体装置用洗浄剤を使用してフォトレジストの側壁保護膜をアルミニウム系配線体より除去することを特徴とする配線パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体集積回路装置の製造工程での半導体ウェハーの表面処理法に関し、詳しくはドライエッティング工程の際に形成されたアルミニウム系配線体上の側壁保護膜を除去するための有機アルカリ水溶液系の半導体装置用洗浄剤および配線パターンの形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体ウェハー上に使用される配線材料としてはアルミニウム系金属が使用され、特に近年、回路の高集積化、微細化に伴い、エレクトロマイグレーション、ストレスマイグレーション等が発生するため、アルミニウムに微量のシリコン、銅等を添加したアルミニウム合金 (Al-Si、Al-Si-Cu) 等を使用し、マイグレーションを抑制している。

【0003】 アルミニウム合金を配線材料とする製造技術は、先ず拡散層及び絶縁膜等が形成された半導体ウェハー上にスパッタ蒸着法によりアルミニウム合金層を形成する。次にこのアルミニウム合金膜上にレジストを塗布した後、フォトリソグラフにより微細なパターンを形成する。現像後、更にこのレジストパターンをマスクとしてアルミニウム合金膜をドライエッティングすることにより配線パターンを形成する。この際、使用するドライエッティングガスとしてはCl<sub>2</sub> 或いはCl<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> 等の塩素系ガスが一般的に使用される。

【0004】 このドライエッティング時に、形成されたアルミニウム合金膜のパターン側壁にフォトレジストとドライエッティングガスの反応生成物である側壁保護膜が生成する。従って側壁保護膜の形成による異方性エッティングで高度な選択性エッティングを行えることにより、微細な加工技術を行うことが可能となったが、反面この形成された側壁保護膜が除去しにくいという問題が発生している。更にドライエッティング時に側壁保護膜中に使用するドライエッティングガスの成分である塩素が取り込まれ、エッティング終了後に大気中の水分と反応し、塩化水素などの酸を発生し、これらの発生した酸がアルミニウ

ム合金を腐食し(コロージョン)、断線等の問題を引き起こし多大な影響を与えることが知られている。このようなコロージョンを回避する方法として、ドライエッティング後にウエーハーを加熱する方法や大量の純水で洗浄する方法等があるが、いずれの方法も良好な結果は得られず、完全にコロージョンを回避することはできない (SemiconNews 1988年10月号44~49頁)。従ってこのようなコロージョンを回避するには上記側壁保護膜を完全に除去する必要がある。

10 【0005】 上記側壁保護膜の除去の方法としては、通常、有機系酸性洗浄液や有機系アルカリ性洗浄液等の洗浄液が一般的に使用される。しかしながらこれらの有機系酸性洗浄液や有機系アルカリ性洗浄液は何れも使用の際に約 100°C に加熱しなければならず、このような高温でも側壁保護膜を完全に除去することはできない。またこれらの洗浄液は、洗浄時に配線材料であるアルミニウム合金膜の腐食を起こし、微細パターン形成には使用できない。更にこれらの洗浄液は、洗浄の後、水との相溶性の良いイソプロパノール等の有機溶媒でリーンを行い、次いで水洗しなければならず、工程が煩雑であり、安全性の点からも好ましくない。

【0006】 また前記の有機系酸性洗浄液や有機系アルカリ性洗浄液を使用する洗浄方法とは別にドライエッティング後プラスマアッティングを行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等の第4級アンモニウム水酸化物の水溶液を使用してレジスト残渣を除去する方法がある(特開昭62-281332号)。この方法では配線材料であるアルミニウム合金に対する腐食が激しく、微細パターンには全く使用できない。更に側壁保護膜の除去の方法として、第4級アンモニウム水酸化物に糖類や糖アルコール類を添加した水溶液で洗浄する方法があるが(特開平4-48633号)、この方法でもアルミニウム合金膜の腐食を抑えることができず、超微細化パターンには使用することができない。

30 【0007】 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記の側壁保護膜を完全に除去してコロージョンを回避し、また配線材料であるアルミニウム合金を全く腐食しない半導体装置用洗浄液と、これを用いた超微細な配線パターンを形成する方法を提供することである。

【0008】 【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の如き課題を有する半導体装置の製造法について鋭意検討した結果、半導体装置用洗浄剤として第4級アンモニウム水酸化物に糖類又は糖アルコール類と尿素化合物を含有する水溶液を使用することにより、ドライエッティング時に形成される側壁保護膜が完全に除去されるのでコロージョンの発生が完全に回避され、更に配線材料であるアルミニウム合金の腐食が充分に抑制されるので超微細な配線パターンを形成できることを見い出し、本発明に到達

した。

【0009】即ち本発明は、一般式  $[(R^1)_3N-R] + OH^-$  ( $R$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはヒドロキシ置換アルキル基、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基) で表される第 4 級アンモニウム水酸化物 0.01 ~ 1.5 重量%、糖類または糖アルコール類 0.1 ~ 2.0 重量%、尿素化合物 1 ~ 4.0 重量% を含有する水溶液からなることを特徴とする半導体装置用洗浄剤、および、半導体ウェハー上に形成したアルミニウム系導電膜にドライエッティングガスで配線を形成した後、この半導体装置用洗浄剤を使用してフォトレジストの側壁保護膜をアルミニウム系配線体より除去することを特徴とする配線パターンの形成方法である。

【0010】本発明の半導体装置用洗浄剤に使用される第 4 級アンモニウム水酸化物は、一般式  $[(R^1)_3N-R] + OH^-$  ( $R$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはヒドロキシ置換アルキル基、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基) で表される。この一般式で表される第 4 級アンモニウム水酸化物としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルエチルアンモニウムハイドロオキサイド、ジメチルジエチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムハイドロオキサイド、トリブチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムハイドロオキサイド等が例示される。

【0011】これら第 4 級アンモニウム水酸化物の中で、特にテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)およびトリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムハイドロオキサイドが好適に用いられる。本発明の半導体装置用洗浄剤として用いる第 4 級アンモニウム水酸化物濃度は、全溶液中 0.01 ~ 15 重量%、好ましくは 0.05 ~ 10 重量% の濃度範囲である。第 4 級アンモニウム水酸化物濃度が低すぎる場合には、側壁保護堆積膜の除去速度が遅く、目的とする除去効果が充分に達成できない。また濃度が高すぎる場合には、配線材料であるアルミニウム合金の腐食が激しくなる。

【0012】次に本発明において上記第 4 級アンモニウム水酸化物と共に使用される糖類は単糖類、多糖類等の糖類であり、具体的には例えば、炭素数 3 ~ 6 のグレセリンアルデヒド、トレオース、エリトロース、アラビノース、キシロース、リボース、リブロース、キシリロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タガトース、アロース、アルトース、グロース、イドース、タロース、ソルボース、ブシコースおよび果糖等が挙げられる。また糖アルコール類としては、トレitol、エリトール、アラビトール、キシリトール、タリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトールおよびズルシトール等が挙げられる。

【0013】これらの糖類または糖アルコール類の中、溶解性や分散性等の点から、グルコース、マンノース、ガラクトース、ソルビトール、マンニトール、キシリトール等が好適に用いられる。糖類または糖アルコールの濃度は全溶液中で 0.1 ~ 20 重量%、好ましくは 0.5 ~ 15 重量% である。糖類または糖アルコール類の濃度が低すぎる場合には、配線材料であるアルミニウム合金の腐食が激しくなり、糖類または糖アルコール類の濃度が高すぎる場合には側壁保護堆積膜の除去速度が遅くなる。

10 【0014】更に本発明では上記の第 4 級アンモニウム水酸化物と、糖類または糖アルコール類と共に尿素化合物を用いる。尿素化合物として具体的には、尿素、1,1-ジメチル尿素、1,3-ジメチル尿素、1,1,3-トリメチル尿素、1,1,3,3-テトラメチル尿素などが挙げられる。これらの尿素化合物の濃度は、全溶液中で 1 ~ 40 重量%、好ましくは 5 ~ 30 重量% である。尿素化合物の濃度が低すぎる場合には配線材料であるアルミニウム合金の腐食が激しくなり、尿素化合物の濃度が高すぎる場合には側壁保護膜の除去速度が遅くなる。

20 【0015】本発明の半導体装置用洗浄剤は、半導体ウェハー上に形成したアルミニウム系導電膜にドライエッティングガスで配線パターンを形成する時に、形成されたアルミニウム合金膜のパターン側壁に生成する側壁保護膜を除去するために用いられるものであり、側壁保護膜を除去する際の温度は、通常は常温で充分であるが、側壁保護膜の除去速度が著しく遅い場合には、必要に応じて加熱あるいは超音波処理が行われる。

【0016】本発明の半導体装置用洗浄剤による処理方法は、浸漬法あるいはスプレーによる方法などが適宜選択される。また洗浄温度および時間は特に制限されず、側壁保護膜の状態、あるいは配線材料の種類、ドライエッティングガスの種類等を考慮して適宜選択される。本発明の半導体装置用洗浄剤を使用後の洗浄は超純水のみで十分であり、 rinsing 液としてイソプロパノール、エタノール等のアルコール溶媒や、その他の有機溶媒を何等使用する必要がない。

#### 【0017】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

#### 【0018】実施例 1

図 1 は半導体装置のドライエッティング後の断面図である。図 1 において Si 半導体基板 1 の上に、 Al/Si/Cu(95.5/4/0.5) 合金膜 2 と SiO<sub>2</sub> 酸化膜 3 が形成されている。酸化膜 3 上にはバーニングされたレジスト膜 4 があり、このレジスト膜 4 をマスクとして Cl<sub>2</sub> および BCl<sub>3</sub> を主体としたドライエッティングにより酸化膜を貫通するバイアホール 6 を形成する。このバイアホール 6 の側壁には、レジスト残渣やエッティング残渣からなる側壁保護膜 5 が形成している。図 2 は図 1 のレジスト膜 4 をブ

ズマアッシングにより除去した後の断面図である。このとき側壁保護膜5はバイアホール6の側壁および底部に付着して残留する。

【0019】テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)0.3重量%、ソルビトール5重量%、尿素15重量%で残部が水である半導体装置用洗浄剤中に、図2で示される半導体装置を23°Cで3分間浸漬した。浸漬後、超純水でリノスを行い乾燥して電子顕微鏡(SEM)で観察を行った。その結果、図3に示す如く側壁保護膜5は完全に除去され、Al/Si/Cu合金膜2および酸化膜3の腐食は全く認められなかった。また乾燥後、大気中に2日間放置を行ったが、コロージョンは全く発生しなかった。

#### 【0020】比較例1

実施例1の図2と同一の半導体装置を使用し、TMAH0.3重量%、ソルビトール10重量%で残部が水である洗浄液に23°Cで3分間浸漬を行った。浸漬後、超純水でリノスを行い、乾燥してSEM観察を行った。その結果、図4に示す如く側壁保護膜5は完全に除去されたが、Al/Si/Cu合金膜2および酸化膜3において腐食が認められた。

#### 【0021】比較例2

実施例1の図2と同一の半導体装置を使用し、TMAH0.3重量%で残部が水である洗浄液に23°Cで3分間浸漬を行った。浸漬後、超純水でリノスを行い、乾燥してSEM観察を行った。その結果、図5に示す如く、側壁保護膜5は完全に除去され、酸化膜3に腐食は認められなかったが、Al/Si/Cu合金膜2が激しく腐食されていることが認められた。

#### 【0022】実施例2

実施例1の図2と同一の半導体装置を使用し、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムハイドロオキサイド2重量%、キシリトール10重量%、尿素5重量%で残部が水である半導体装置用洗浄液に23°Cで1分間浸漬した。浸漬後、超純水でリノスを行い、乾燥してSEM観察を行った。その結果、図3に示す如く側壁保護膜5は完全に除去されAl/Si/Cu合金膜2および酸化膜3の腐食は全く認められなかった。

#### 【0023】実施例3

実施例1の図2と同一の半導体装置を使用し、TMAH0.5重量%、グルコース7重量%、1,3-ジメチル尿素10重量%で残部が水である半導体装置用洗浄液に23°Cで5分間浸漬した。浸漬後、超純水でリノスを行い乾燥してSEM観察を行った。その結果、図3に示す如く側壁保護膜5は完全に除去されAl/Si/Cu合金膜2および酸化膜3の腐

食は全く認められなかった。

#### 【0024】

【発明の効果】実施例で示される如く、半導体ウェハー上に形成したアルミニウム系導電膜にドライエッティングガスで配線を形成した後、本発明の半導体装置用洗浄剤を使用することによりフォトレジストの側壁保護膜が完全に除去され、且つアルミニウム系導電膜および酸化膜の腐食が全く認められず、また得られた半導体装置を超純水で洗浄して乾燥したものは長期間保存してもコロージョンが発生しない。

【0025】従って本発明の半導体装置用洗浄剤を使用することにより、側壁保護膜の形成による異方性エッティングで高度な選択性エッティングを行えることになり、超微細な配線パターンを形成できる。また本発明の半導体装置用洗浄剤を使用した場合には、リノスが非常に容易であり、更にイソプロパノール等の有機溶媒を使用する必要がないことから、作業環境上も有利である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】断面図

20 ドライエッティング後の半導体装置を電子顕微鏡(SEM)で観察したものである。

##### 【図2】断面図

図1のレジスト膜4をプラズマアッシングにより除去した後の半導体装置を電子顕微鏡(SEM)で観察したものである。

##### 【図3】断面図

図2の半導体装置を本発明の半導体装置用洗浄剤に浸漬後、超純水でリノスして乾燥し、電子顕微鏡(SEM)で観察したものである(実施例1~3)。

##### 30 【図4】断面図

図2の半導体装置をTMAHとソルビトールの水溶液に浸漬後、超純水でリノスして乾燥しSEM観察したものである(比較例1)。

##### 【図5】断面図

図2の半導体装置をTMAHの水溶液に浸漬後、超純水でリノスして乾燥しSEM観察したものである(比較例2)。

#### 【符号の説明】

1 Si半導体基板

2 Al/Si/Cu(95.5/4/0.5)合金膜

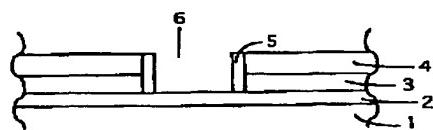
40 3 SiO<sub>2</sub>酸化膜

4 レジスト膜

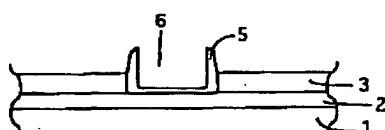
5 側壁保護膜

6 バイアホール

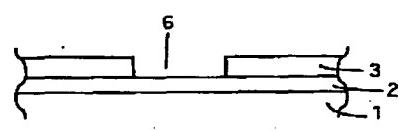
【図1】



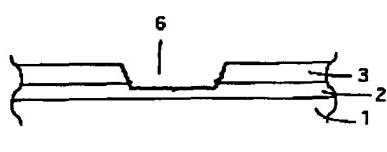
【図2】



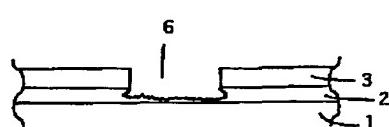
【図3】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 11 D 3:26)

(72)発明者 長谷見 隆司

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内